



TRANSLATOR'S STATEMENT

Assistant Commissioner for Patents,
Washington, D.C.

Sir:

I, Kei Abe, hereby certify:

That I am thoroughly familiar with the Japanese and English languages;

That I am competent to serve as a translator of Japanese documents into English; and

That the attached document represents a true English translation of Japanese application

2003-279489, filed July 24, 2003.

Signed this 31 day of October, 2007.



Translator



JAPAN PATENT OFFICE

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

Date of Application: July 24, 2003

Application Number: JP2003-279489

The country code and number
of your priority application, JP2003-279489
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

Applicant(s): TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.

October 15, 2007

Commissioner,

Japan Patent Office

Masahiro Koezuka

[Type of Document] Japanese Patent Application

[Agent's Reference No.] PTOA-15330

[Filing Date] July 24, 2003

[To:] Commissioner of the Japan Patent Office

[International Patent Classification] C08G 59/18
G03F 7/038
H01L 21/00

[Inventor]
[Address] c/o TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.,
150 Nakamaruko, Nakahara-ku,
Kawasaki-shi, Kanagawa
[Name] Hiroki MAEDA

[Inventor]
[Address] c/o TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.,
150 Nakamaruko, Nakahara-ku,
Kawasaki-shi, Kanagawa
[Name] Toru TAKAHASHI

[Inventor]
[Address] c/o TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.,
150 Nakamaruko, Nakahara-ku,
Kawasaki-shi, Kanagawa
[Name] Naoya KATSUMATA

[Applicant]
[Applicant's JPO Identification No.] 000220239
[Name] TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.

[Agent]
[Agent's JPO Identification No.] 100089118
[Patent Attorney]
[Name] Hiroaki SAKAI

[Application Fee Data]
[Account No.] 036711

[Amount] 21,000 Yen

[Filed Documents]

[Document] Claims 1

[Document] Specification 1

[Document] Abstract 1

[General Power of Attorney No.] 0217847

[Type of Document] Claims

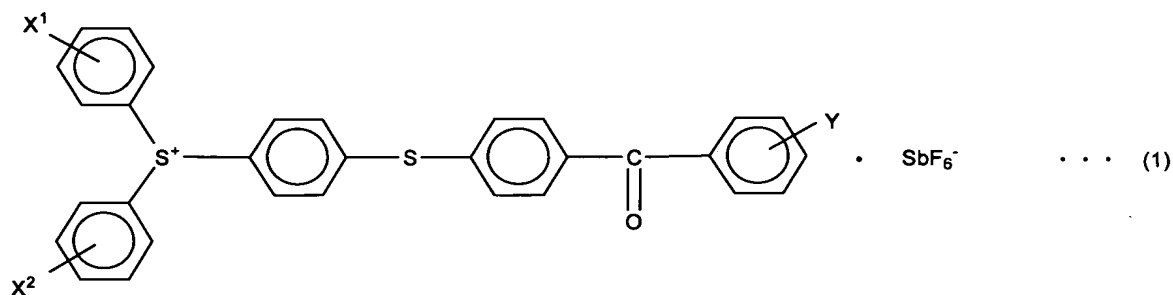
[Claims]

[Claim 1] A photosensitive resin composition comprising:

a multi-functional epoxy resin; and

a cation polymerization initiator represented by general formula (1) shown below:

[Chemical Formula 1]

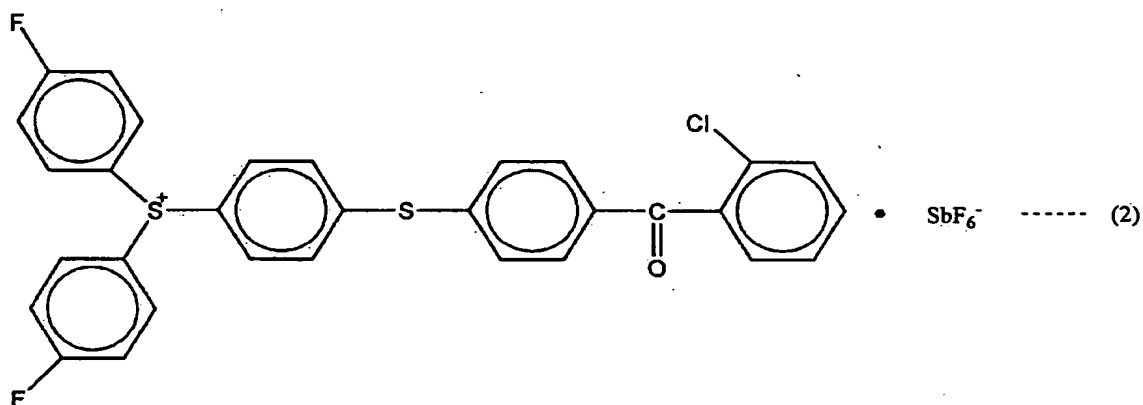


(in the formula, X^1 and X^2 indicate a hydrogen atom, a halogen atom, a hydrocarbon group which may contain an oxygen atom or a halogen atom, or an alkoxy group to which a substituent may bond, respectively, and they may be identical to or different from one another, and Y indicates a hydrogen atom, a halogen atom, a hydrocarbon group which may contain an oxygen atom or a halogen atom, or an alkoxy group to which a substituent may bond).

[Claim 2] The photosensitive resin composition according to claim 1, wherein the multi-functional epoxy resin is an 8-functional bisphenol A epoxy resin, and the cation polymerization initiator is a compound represented by chemical

formula (2) shown below:

[Chemical Formula 2]



[Claim 3] The photosensitive resin composition according to claim 1 or 2, further comprising a naphthol sensitizer.

[Claim 4] The photosensitive resin composition according to any one of claims 1 to 3, further comprising γ -butyrolactone.

[Claim 5] A method of forming a pattern comprising the steps of:

layering the photosensitive resin composition according to any one of claims 1 to 4 on a desired base and then drying the photosensitive resin composition;

exposing a photosensitive resin composition layer to a radiation beam to form a given resin pattern;

developing the beam-exposed photosensitive resin

composition layer; and

heat-treating the resulting resin pattern to yield a cured resin pattern of a given shape.

[Claim 6] The method of forming a pattern according to claim 5, comprising the steps of:

forming the photosensitive resin composition into a film;

drying the photosensitive resin composition; and

forming a photosensitive resin composition layer by attaching the film of the photosensitive resin composition to the desired base.

[Claim 7] The method of forming a pattern according to claim 5, comprising the steps of:

applying a solution of the photosensitive resin composition to the desired base; and

drying the photosensitive resin composition to form a photosensitive resin composition layer.

[Type of Document] Specification

[Title of the Invention] PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION
AND METHOD OF FORMING A PATTERN USING THE COMPOSITION

[Field of the Invention]

[0001]

The present invention relates to a photosensitive resin composition and a method of forming a pattern using the composition, which enable to form a minute resin by a resin pattern formation using a photolithographic technique. More specifically, the present invention relates to a photosensitive resin composition having high-sensitivity and high-resolution, which enables to form 10 μm order of refined resin pattern, and a method of forming a pattern using the composition.

[Related Art]

[0002]

Recently, by accompanying downsizing in a field of electronic parts, a need for photoresist, capable of forming "a resin pattern with several-tens of μm to several-hundreds of μm " with a high aspect ratio which enables to form refined resin, has arisen.

[0003]

However, conventional photosensitive resin compositions containing a novolak resin and diazonaphthoquinone as a photoacid generator, were difficult to yield a profile of high aspect ratio to a thickness of several-hundreds of μm . This is because a diazonaphthoquinone type photoacid generator has a high absorption in the near-ultra violet region used in an

exposure process, which brings a significant difference in exposure intensity between the top and bottom surfaces of a thick film, thereby resulting resin patterns having a tapered or distorted profile.

[0004]

Against such a background, based on the discussions of photosensitive resin compositions containing the epoxy resin and an acid generator, photoresist capable of realizing a pattern profile with a high aspect ratio has been suggested.

[0005]

This type of photoresist already reported include a photo-setting composition (Patent Document 1) composed of an epoxy-functional novolak resin, any of cation-generating photo-initiators such as triarylsulfonate, and a diluent capable of reacting to an epoxy functional group, the composition being completely photo-cured into one with a hard-to-peel property, and a photo-setting composition (Patent Document 2) composed of a multi-functional biphenol A formaldehyde-novolak resin, triphenylsulfonium hexafluoroantimonate which is an acid generator, and cyclopentanone which is a diluent, and allowing for thick film formation.

[0006]

On the other hand, various kinds of acid generators other than diazonaphthoquinone type acid generators have been developed to provide a highly-sensitive resin composition for photo-shaping. One of these acid generators is, for example,

an aromatic sulfonium cation polymerization initiator. For the photosensitive resin composition using any of these acid generators as an improving factor, for example, a resin composition (Patent Document 3) containing a cation polymerizing organic compound and an energy ray-sensitive cation polymerization initiator have been suggested.

[0007]

[Patent Document 1] Japanese Patent Publication No. H7-78628 B

[Patent Document 2] United States Patent No. 6391523

[Patent Document 3] Japanese Unexamined Patent Application, Publication No. H9-268205 A

[Disclosure of the Invention]

[Problems to be Solved by the Invention]

[0008]

However, such a problem has arisen that in conventional photosensitive resin compositions using a multi-functional epoxy resin such as novolak resin, contained cation initiator, for example, triphenylsulfonium hexafluoroantimonate has a low sensitivity. Therefore, it is necessary to include a large content of initiator to the resin composition, thereby reproducing a mask pattern inexactly onto a resin pattern.

[0009]

In the situation, an object of the present invention is to provide a photosensitive resin composition having high sensitivity, which allow for forming patterns having a high resolution, namely low shrinkage in volume during a heat-setting

process and high aspect ratio profile, and a method of forming a pattern using the resin composition.

[Means for Solving the Problems]

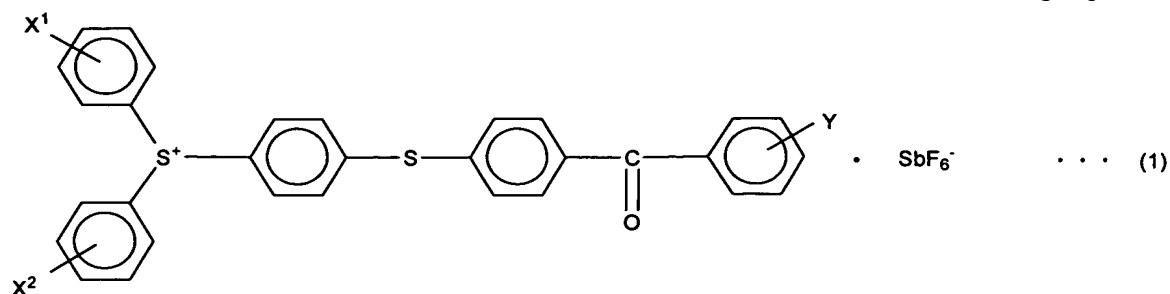
[0010]

The inventors of the present invention have intensively conducted many experiments and discussions in improving the sensitivity and resolution of the photosensitive resin composition in order to achieve the above object. They successfully discovered that resin patterns having a high-sensitivity, a low shrinkage in volume during a heat-setting process and a high aspect ratio profile may be formed by combining a multi-functional epoxy resin and a specific acid generator to prepare a photosensitive resin composition and forming resin patterns using the photosensitive resin composition.

[0011]

The present invention is based on the knowledge, and the photosensitive resin composition according to the present invention comprises a multi-functional epoxy resin and a cation polymerization initiator represented by the following general formula (1) shown below.

[Chemical Formula 1]

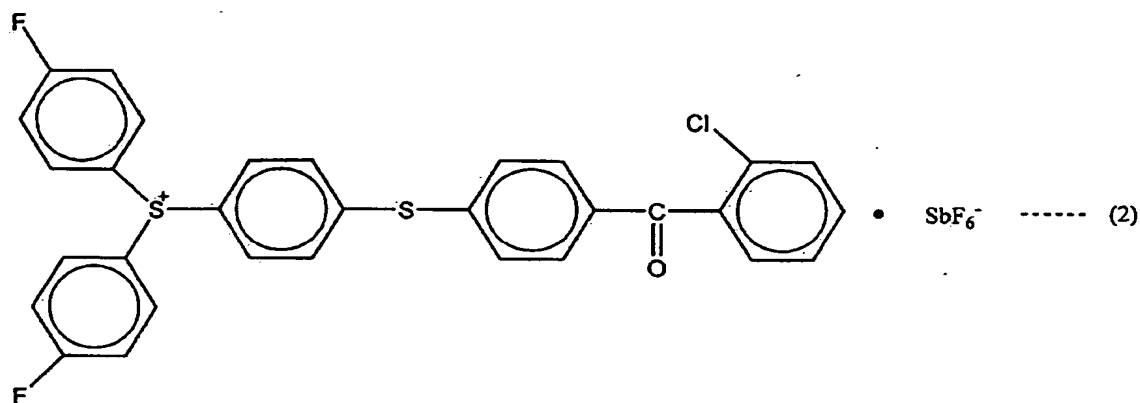


(in the formula, X^1 and X^2 indicate any of a hydrogen atom, a halogen atom, a hydrocarbon group which may contain an oxygen atom or a halogen atom and an alkoxy group to which a substituent may bond, respectively, and they may be identical to or different from one another. Y indicates any of a hydrogen atom, a halogen atom, a hydrocarbon group which may contain an oxygen atom or a halogen atom and an alkoxy group to which a substituent may bonds.

[0012]

The multi-functional epoxy resin is desirably a 8-functional bisphenol A epoxy resin, and the cation polymerization initiator is desirably a compound represented by the following chemical formula (2) shown below.

[Chemical Formula 2]



[0013]

Moreover, the photosensitive resin composition may contain any other additives, such as a naphthol type sensitizer. Furthermore, it may contain γ -butyrolactone as a solvent.

[0014]

The photosensitive resin composition according to the present invention may be in the form of film, wherein both sides of the photosensitive resin composition is protected with a resin film, and resin patterns may be formed by attaching the protective film peeled away to a portion in which patterns to be formed, and then by applying the pattern exposure, development and heat-treatment processes.

[0015]

In the case where a polyethylene terephthalate film is used for the resin film on one side, the resin film on the other side is preferably selected from the group consisting of a polyethylene terephthalate film, a polypropylene film and a polyethylene film.

[0016]

Moreover, the method of forming a pattern according to the present invention is characterized in that it involves the processes of laminating the photosensitive resin composition on a desired base, drying the photosensitive resin composition, exposing a radiation beam on the photosensitive resin composition layer to form given patterns, developing the beam-exposed resin composition, and heat-treating the resulting resin patterns to yield cured resin patterns of given shapes.

[0017]

In the method according to the present invention, to laminate the photosensitive resin composition on the desired base, the film of the aforementioned resin composition may be attached on the substrate. Alternatively, solution of the resin composition may be applied to the base and then dried.
[Effects of the Invention]

[0018]

According to the photosensitive resin composition and the method of forming a pattern of the present invention, resin patterns with a high-sensitivity, a low shrinkage in volume during a heat-setting process and a high aspect ratio profile may be formed. This has such an effect that fine resin molding may be achieved at a favorable dimensional stability.

[Best Mode for Carrying Out the Invention]

[0019]

Embodiments of the present invention will be explained

below.

The present invention provides a photosensitive resin composition containing a multi-functional epoxy resin and a cation polymerization initiator represented by the general formula (1). A combination of the multi-functional epoxy resin and the cation polymerization initiator allows for forming resin patterns with a high-sensitivity, a low shrinkage in volume during a heat-setting process and a high aspect ratio profile. Any of various combinations may be accepted and in particular, a combination of a 8-functional bisphenol A epoxy resin (product name: EPICOAT 157S70, supplied from Japan Epoxy Resin Co., Ltd) and 4-{4-(2-chlorobenzoyl)phenylthio}phenylbis(4-fluorophenyl)sulfonium hexafluoroantimonate (product name: ADEKA OPTOMER SP-172, supplied from ASAHI DENKA Co., Ltd) which is a compound represented by the formula (2), is most preferable, taking the effects to be achieved into consideration.

[0020]

The cation polymerization initiator, which causes cations to generate at a high efficiency when a radiation beam is irradiated, may be contained in a relatively small amount. The combination of the cation polymerization initiator and the multi-functional epoxy resin may vastly improve a sensitivity of the photosensitive resin composition. Moreover, it is suggested that the cation polymerization initiator has the favorable effects because it has a specific affinity to the multi-functional epoxy resin, in particular, epoxy groups in

molecules of the 8-functional bisphenol A epoxy resin, which may be efficiently catalyzed by the initiator thereby facilitating a polymerization. Further, by the combination, an effect of a low shrinkage in volume during a heat-setting process of the photosensitive resin composition layer may be provided. Therefore, by using the photosensitive resin composition according to the present invention, it is possible to form a resin pattern having a high aspect ratio profile, not only a high-sensitivity, but also a low shrinkage in volume during a heat-setting process. As a result, an intended resin molding may be achieved at a high dimensional stability.

[0021]

The multi-functional epoxy resin according to the present invention may be any of epoxy resins, so long as contains a sufficient number of epoxy groups in one molecule to form thick film patterns. The multi-functional epoxy resins, which may be used in the present invention, include, for example, a phenol novolak epoxy resin, orthocresol novolak epoxy resin, triphenyl novolak epoxy resin and a bisphenol A novolak epoxy resin. Among these compounds, functionality having 5-functional groups or more is preferable. In particular, a 8-functional bisphenol A epoxy resin (product name: "EPICOAT 157S70", supplied from Japan Epoxy Resin Co., Ltd.) is preferable.

[0022]

A softening point of the multi-functional epoxy resin is not specifically limited as far as it remains in a solid form at an ordinary temperature. In a case of forming a dry film

resist, since softening at a temperature (approximately 40 °C) near an ordinary temperature is not preferable, it must be softened by heating in a laminating process. From this standpoint, the softening point of the multi-functional epoxy resin is preferably of approximately 50 to 100 °C, more preferably of approximately 60 to 80 °C.

[0023]

If a composition ratio of the multi-functional epoxy resin in the photosensitive resin composition is too high, the composition coated on a substrate has a lower sensitivity, leading to failure to endure actual use. On the contrary, a too low composition ratio is not preferable because a resulting cured coating film may be brittle. From this standpoint, the composition ratio is preferably of approximately 80 to 99.9%, more preferably of approximately 92 to 99.4%.

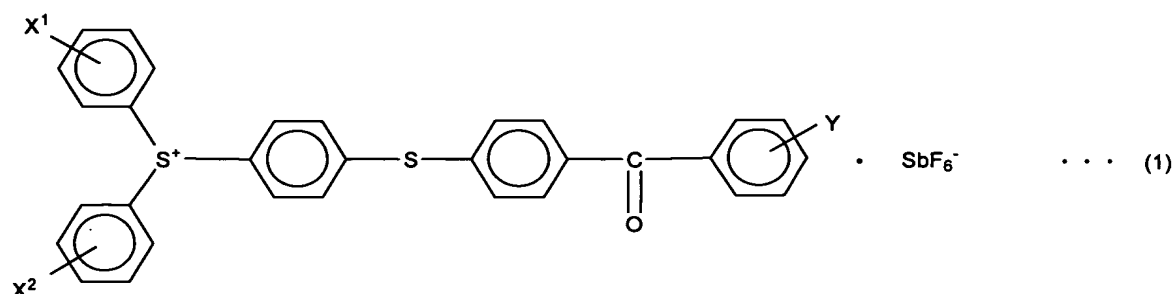
[0024]

The cation polymerization initiator according to the present invention is a compound for generating cations when the compound being irradiated by any of radiation beams including an ultra violet ray beam, a far ultra-violet beam, any of excimer laser beams such as KrF and ArF, a X-ray beam and an electron beam, and the generated cations can act as a polymerization initiator.

[0025]

The cation polymerization initiator is preferably a compound represented by general formula (1) shown below.

[Chemical Formula 3]



[0026]

In the formula (1), X^1 and X^2 indicate any of a hydrogen atom, a halogen atom, a hydrocarbon group which may contain an oxygen atom or a halogen atom or an alkoxy group to which a substituent may bond, respectively, and they may be identical to or different from one another. The X^1 and X^2 are preferably halogen atoms, among them, more preferably fluorine atoms among halogen atoms.

[0027]

In the formula (1), Y indicates a hydrogen atom, a halogen atom, a hydrocarbon group which may contain an oxygen atom or a halogen atom or an alkoxy group to which a substituent may bond. The Y is preferably a halogen atom among them, more preferably a chlorine atom among halogen atoms.

[0028]

The cation polymerization initiator includes, for example,
 4-(4-benzoylphenylthio)phenyldiphenyl
 sulfoniumhexafluoroantimonate,
 4-(4-benzoylphenylthio)phenylbis(4-hydroxyethoxyphenyl)

sulfoniumhexafluoroantimonate,
4-(4-benzoylphenylthio)phenylbis(4-fluorophenyl)sulfoniumhexafluoroantimonate,
4-(4-benzoylphenylthio)phenylbis(4-chlorophenyl)sulfoniumhexafluoroantimonate,
4-{4-(3-chlorobenzoyl)phenylthio}phenylbis(4-fluorophenyl)sulfoniumhexafluoroantimonate,
4-(4-benzoylphenylthio)phenylbis(4-methylphenyl)sulfoniumhexafluoroantimonate,
4-(4-benzoylphenylthio)phenylbis(4-hydroxyethylphenyl)sulfoniumhexafluoroantimonate,
4-{4-(4-hydroxyethyloxybenzoyl)phenylthio}phenylbis(4-fluorophenyl)sulfoniumhexafluoroantimonate,
4-{4-(4-hydroxyethyloxybenzoyl)phenylthio}phenyldiphenylsulfoniumhexafluoroantimonate,
4-{4-(4-hydroxyethyloxybenzoyl)phenylthio}phenylbis(4-hydroxyethyloxyphenyl)sulfoniumhexafluoroantimonate,
4-(4-benzoylphenylthio)phenylbis(4-methoxyethoxyphenyl)sulfoniumhexafluoroantimonate,
4-{4-(3-methoxybenzoyl)phenylthio}phenyldiphenylsulfoniumhexafluoroantimonate,
4-{4-(3-methoxycarbonylbenzoyl)phenylthio}phenyldiphenylsulfoniumhexafluoroantimonate,
4-{4-(2-hydroxymethylbenzoyl)phenylthio}phenyldiphenylsulfoniumhexafluoroantimonate,
4-{4-(4-methylbenzoyl)phenylthio}phenylbis(4-fluorophenyl)sulfoniumhexafluoroantimonate,

4-{4-(4-methoxybenzoyl)phenylthio}phenylbis(4-fluorophenyl)sulfoniumhexafluoroantimonate,
4-{4-(4-fluorobenzoyl)phenylthio}phenylbis(4-fluorophenyl)sulfoniumhexafluoroantimonate, and
4-{4-(2-methoxycarbonylbenzoyl)phenylthio}phenylbis(4-fluorophenyl)sulfoniumhexafluoroantimonate. Among these compounds,
4-(4-benzoylphenylthio)phenyldiphenylsulfoniumhexafluoroantimonate,
4-(4-benzoylphenylthio)phenylbis(4-hydroxyethyloxyphenyl)sulfoniumhexafluoroantimonate,
4-(4-benzoylphenylthio)phenylbis(4-fluorophenyl)sulfoniumhexafluoroantimonate,
4-(4-benzoylphenylthio)phenylbis(4-chlorophenyl)sulfoniumhexafluoroantimonate, or
4-{4-(3-chlorobenzoyl)phenylthio}phenylbis(4-fluorophenyl)sulfoniumhexafluoroantimonate is more preferable and "ADEKA OPTPMER SP-172",
4-{4-(2-chlorobenzoyl)phenylthio}phenylbis(4-fluorophenyl)sulfoniumhexafluoroantimonate manufactured by Asahi Denka Kogyo KK. is most preferable.

[0029]

A too high constitutive percentage of the cation polymerization initiator in the photosensitive resin composition is not preferable because the polymeric composition is difficult to be developed. On the contrast, a too low percentage is not also preferable because a longer time is required for curing the polymeric composition by exposing a

radiation beam. Taking these points into consideration, the constitutive percentage is preferably of approximately 0.1 to 10%, more preferably of approximately 0.5 to 5%.

[0030]

The photosensitive resin composition may further contain a naphthol sensitizer. A too high sensitivity of the photosensitive resin composition may make the dimensions of resulting resin patterns thicker than those of a mask when a radiation beam is irradiated with a space between them. Such an increase in thickness may be controlled at no cost of its sensitivity by containing the naphthol sensitizer. Thus, the addition of the naphthol sensitizer is preferable because any error occurring between the dimensions of the mask and resist patterns may be controlled.

[0031]

The naphthol sensitizer includes, for example, 1-naphthol, β -naphthol, α -naphthol methylether, and α -naphthol ethylether. Taking an effect of controlling an increase in thickness of the resist at no cost of its sensitivity, among them, 1-nephthol is most preferable.

[0032]

A too high constitutive percentage of the naphthol sensitizer in the photosensitive resin composition is not preferable because the resulting patterns have inversely-tapered shapes and their line widths are too thin. Taking this point into consideration, the constitutive percentage is preferably of approximately 0 to 10%, more

preferably of approximately 0.1 to 3%.

[0033]

The photosensitive polymeric composition may further contain a solvent. Containing the solvent may improve the sensitivity of the photosensitive resin composition. This type of solvents include, for example, propyleneglycolmonomethyletheracetate (hereinafter, simply referred to as "PGMEA"), methylisobutylketone (hereinafter, simply referred to as "MIBK"), butylacetate, methylamylketone (2-heptanone), ethyl acetate, and methylethylketone (hereinafter, simply referred to as "MEK").

[0034]

In the case where a liquid resist is used among the solvents, γ -butyrolactone is preferable because it reacts to and is incorporated into the resist. In the case of a dry resist, PGMEA, MIBK, butylacetate, or MEK is preferable because any of them has superior wettability with a base film and surface tension.

[0035]

The photosensitive resin composition of the present invention may further contain a commonly used miscible additive (s), for example, a resin, an elasticizer, a colorant, and a surfactant, if desired, to improve the performance of resulting patterns.

[0036]

In actual applications, the photosensitive resin composition of the present invention may be used as a cured film by applying its solution, or a dry film, of which at both sides

of a photosensitive resin composition is protected with a resin film, is formed so that it may be attached on a desired base prior to pattern exposure. In the case where a polyethylene terephthalate film is applied to one side of the photosensitive resin composition layer made of the photosensitive resin composition as the resin film (protective film), any polymeric film of polyethylene terephthalate film, polypropylene film, and polyethylene film is preferably used as the protective film on the other side.

[0037]

As mentioned above, by providing the photosensitive resin composition as a film, the processes for applying it on the base and drying it may be omitted, allowing for easier pattern formation using the photosensitive resin composition of the present invention.

[0038]

The photosensitive resin composition of the present invention is dissolved in a solvent, applied on the desired base, using a spinner, for example, substrates such as silicone wafer and then dried to form a photosensitive resin composition, that layer being exposed to a radiation beam for patterning, and then treated with a developing solution, favorable resin patterns, which exactly reflect the mask patterns, is formed independently of the base to be used.

[0039]

Alternatively, by forming the photosensitive resin composition into a dry film, and then attaching it on the desired

base, exposing a radiation beam on the resulting photosensitive resin composition layer, and developing it with a developing solution, favorable resin patterns, which exactly reflect mask patterns, may be formed independently of the base to be used. This method allows for fine resin formation at a superior dimensional stability necessary for forming electronic devices, for example, an ink jet and a recording head.

[Examples]

[0040]

Now, preferred embodiments of the present invention are in detail described. The embodiments given herein are intended to provide informative examples for suitably illustrating the present invention and not intended to limit the present invention.

[0041]

(Example 1)

By mixing 100 parts by weight of EPICOAT 157S70 (Japan Epoxy Resin Co., Ltd.), 3 parts by weight of ADEKA OPTOMER SP-172 (Asahi Denka Kogyo KK, solids content 50% solution), and 50 parts by weight of γ -butyrolactone (Mitsubishi Chemical Corporation), a photosensitive resin composition (liquid resist) was prepared.

[0042]

The resulting photosensitive resin composition was applied on a silicone wafer using a spin coater and then dried to yield a photosensitive resin composition layer with a film thickness of 30 μ m. The photosensitive resin composition layer

was pre-baked on a hot plate at 60 °C for five minutes and then at 90 °C for five minutes. Then, a parallel light aligner (mask aligner, produced by Canon Inc.) was used to apply pattern exposure (proximity, GHI ray beam), the beam-exposed layer was heated (PEB) on the hot plate at 90 °C for five minutes, and subjected to the development process by maceration using PGMEA for four minutes. Then, the developed resin patterns formed on the substrate were together post-baked in an oven at 200 °C for one hour to yield the cured resin patterns on the substrate.

[0043]

After the development process, the sensitivity was evaluated by the required exposure amount for the aforementioned photosensitive resin composition layers, the aspect ratio was evaluated by the thin wire adherence, and the dimension of the resist was evaluated by the wire width. The result found for the required exposure amount was 300mj/cm², the thin wire adherence was 4 μm, the wire width was 7.0 μm, and the heat shrinkage during a post-baking was no greater than 1%. All the results from the evaluation were found favorable. Note that the "thin wire adherence" indicates a highest-density wire width within the formed resist patterns, and a "wire width" indicates an average wire width in the case where the radiation beam is irradiated on the aforementioned photosensitive resin composition layer through the mask with a wire width of 6μm.

[0044]

(Example 2)

By mixing 100 parts by weight of EPICOAT 157S70 (Japan Epoxy Resin Co., Ltd.), 3 parts by weight of ADEKA OPTOMER SP-172 (Asahi Denka Kogyo KK, solids content 50% solution), 1 part by

weight of 1-naphthol (Sugai Chemical Industry Co., Ltd.) and 50 parts by weight of γ -butyrolactone (Mitsubishi Chemical Corporation), a photosensitive resin composition (liquid resist) was prepared.

[0045]

From this resultant photosensitive resin composition, the cured resin patterns on the substrate were obtained by the same method as in Example 1.

[0046]

After the development process, the evaluation was performed in the same manner as in Example 1. The result found for the required exposure amount was 300mj/cm², the thin wire adherence was 4 μ m, the wire width was 7.0 μ m, and the heat shrinkage during a post-baking was no greater than 1%. All the results from the evaluation were found excellent. The result showed that the addition of the 1-naphthol reduces the mask wiring width, thereby controlling an increase in thickness of the mask at no cost of its sensitivity.

[0047]

(Example 3)

By mixing 100 parts by weight of EPICOAT 157S70 (Japan Epoxy Resin Co., Ltd.), 3 parts by weight of ADEKA OPTOMER SP-172 (Asahi Denka Kogyo KK, solids content 50% solution), 1 part by weight of 1-naphthol (Sugai Chemical Industry Co., Ltd.), 50 parts by weight of MIBK (Kyowa Hakko Chemical Co., Ltd.), and 1 part by weight of PAINTAD M (Leveling agent, Dow Corning Corporation), a photosensitive resin composition was prepared.

[0048]

The resulting photosensitive resin composition was uniformly applied on a polyethyleneterephthalate (PET) film (support film, Teijin Ltd.) with a film thickness of 38 μ m with a molding lubricant, and dried at 65 °C for five minutes and then at 80 °C for five minutes in a hot-air convection drier. Then, the PET (protective film) with a film thickness of 25 μ m with the molding lubricant applied was laminated on an exposed surface of the photosensitive resin composition to form a dry film resist (hereinafter, simply referred to as "DFR") having a photosensitive resin composition layer with a film thickness of 30 μ m.

[0049]

The DFR, after its protective film was peeled away, was laminated on the silicone wafer under the conditions, a roll temperature of 80 °C, an air-pressure of 2 kg/cm² and a deposition rate of 0.5 m/min to yield the photosensitive resin composition layer. On the photosensitive resin composition layer, pattern exposure (proximity, GHI ray beam) was applied using the parallel light aligner (mask aligner, Canon Inc.). Subsequently, it was PEB-treated on the hot plate at 90 °C for five minutes and subjected to the development process by maceration using PGMEA for four minutes. Finally, the developed resin patterns were post-baked in the oven at 200 °C for one hour to yield the cured resin patterns on the substrate.

[0050]

After the development process, the sensitivity was

evaluated by the required exposure amount for the aforementioned photosensitive resin composition layers, the aspect ratio was evaluated by the thin wire adherence, and the heat shrinkage during a post-baking was evaluated after the pattern formation. The result found for the required exposure amount was 300mj/cm², the thin wire adherence was 4 μm, and the heat shrinkage during a post-baking was no grater than 1%. All the results from the evaluation were found favorable.

[0051]

(Comparative Example 4)

By mixing 100 parts by weight of EPICOAT 157S70 (Japan Epoxy Resin Co., Ltd.), 3 parts by weight of 4-phenylthiophenyldiphenylsulfoniumhexafluoroantimonate (product name: "UV 16990", UCC), and 50 parts by weight of γ-butyllactone (Mitsubishi Chemical Corporation), a photosensitive resin composition (liquid resist) was prepared.

[0052]

From this resultant photosensitive resin composition, the cured resin patterns on the substrate were obtained by the same method as in Example 1.

[0053]

After the development process, the sensitivity was evaluated by the required exposure amount for the aforementioned photosensitive resin composition layers, the aspect ratio was evaluated by the thin wire adherence, and the heat shrinkage during a post-baking was evaluated after the pattern formation. The result found for the required exposure amount was 600mj/cm²,

the thin wire adherence was 10 μm , and the heat shrinkage during a post-baking was 6%.

[0054]

(Comparative Example 5)

By mixing 100 parts by weight of EPICOAT 157S70 (Japan Epoxy Resin Co., Ltd.), 20 parts by weight of UV 16990 (UCC), 1 part by weight of dibutylanthracene (hereinafter, referred to as "DBA"), and 50 parts by weight of γ -butyrolactone (Mitsubishi Chemical Corporation), a photosensitive resin composition (liquid resist) was prepared.

[0055]

From this resultant photosensitive resin composition, the cured resin patterns on the substrate were obtained by the same method as in Example 1.

[0056]

After the development process, the evaluation was performed in the same manner as in Example 4. The result found for the required exposure amount was 300mj/cm², the thin wire adherence was 6 μm , and the heat shrinkage during a post-baking was 6%.

[0057]

(Comparative Example 6)

By mixing 100 parts by weight of EPICOAT 157S70 (Japan Epoxy Resin Co., Ltd.), 3 parts by weight of 4,4-bis[di(β -hydroxyethoxy)phenylsulfonio]phenylsulfide-bis-hexafuloroantimonate (product name: "ADEKA OPTOMER SP-170", Asahi Denka Kogyo KK, solids content 50% solution), and 50 parts

by weight of γ -butyrolactone (Mitsubishi Chemical Corporation), a photosensitive resin composition (liquid resist) was prepared.

[0058]

From this resultant photosensitive resin composition, the patterns on the substrate were obtained by the same method as in Example 1.

[0059]

After the development process, the evaluation was performed in the same manner as in Example 4. The result found for the required exposure amount was $600\text{mj}/\text{cm}^2$, the thin wire adherence was $10\text{ }\mu\text{m}$, and the heat shrinkage during a post-baking was no greater than 1%.

[0060]

(Comparative Example 7)

By mixing 100 parts by weight of EPICOAT 157S70 (Japan Epoxy Resin Co., Ltd.), 3 parts by weight of ADEKA OPTOMER SP-170, (Asahi Denka Kogyo KK, solids content 50% solution), one part by weight of DBA, and 50 parts by weight of γ -butyrolactone (Mitsubishi Chemical Corporation), a photosensitive resin composition (liquid resist) was prepared.

[0061]

From this resultant photosensitive resin composition, the cured resin patterns on the substrate were obtained by the same method as in Example 1.

[0062]

After the development process, the evaluation was

performed in the same manner as in Example 4. The result found for the required exposure amount was 500mj/cm², the thin wire adherence was 6 μm, and the heat shrinkage during a post-baking was no greater than 1%.

[0063]

(Comparative Example 8)

By mixing 100 parts by weight of EPICOAT 157S70 (Japan Epoxy Resin Co., Ltd.), 3 parts by weight of Iodonium PF 6-salt initiator (product name: "WPI-003", WAKO Pure Chemical Industries, Ltd.), one part by weight of DBA, and 50 parts by weight of γ-butyrolactone (Mitsubishi Chemical Corporation), a photosensitive resin composition (liquid resist) was prepared.

[0064]

From this resultant photosensitive resin composition, the cured resin patterns on the substrate were obtained by the same method as in Example 1.

[0065]

After the development process, the evaluation was performed in the same manner as in Example 4. The result found for the required exposure amount was 500mj/cm², the thin wire adherence was 6 μm, and the heat shrinkage during a post-baking was 8%.

[0066]

The compositions from Examples 1 to 3, and Comparative Examples 4 to 8 were shown in Table 1 below.

Table 1 Composition of Examples and Comparative Examples

Example of Tests	(A) Component	(B) Component	Sensitizer	Solvent	Composition ratio
Example 1	EPICOAT 157S70	ADEKA OPTOMER SP-172 (solids content 50% solution)	-	γ -butyrolactone	100/3/0/50
Example 2	EPICOAT 157S70	ADEKA OPTOMER SP-172 (solids content 50% solution)	1-naphthol	γ -butyrolactone	100/3/1/50
Example 3*	EPICOAT 157S70	ADEKA OPTOMER SP-172 (solids content 50% solution)	1-naphthol	MIBK	100/3/1/50
Comparative Example 4	EPICOAT 157S70	UV 16990	-	γ -butyrolactone	100/3/0/50
Comparative Example 5	EPICOAT 157S70	UV 16990	DBA**	γ -butyrolactone	100/20/1/50
Comparative Example 6	EPICOAT 157S70	ADEKA OPTOMER SP-170 (solids content 50% solution)	-	γ -butyrolactone	100/3/0/50
Comparative Example 7	EPICOAT 157S70	ADEKA OPTOMER SP-170 (solids content 50% solution)	DBA	γ -butyrolactone	100/3/1/50
Comparative Example 8	EPICOAT 157S70	Iodonium PF 6-salt initiator	DBA]	γ -butyrolactone	100/3/1/50

* Containing 1 part by weight of PAINTAD M (Leveling agent)

**dibutylanthracene

[0067]

The result from the evaluation of Examples 1 to 3, and Comparative Examples 4 to 8 were shown in Table 2 below.

Table 2 The results of Examples and Comparative Examples

Example of Tests	Exposure amount	Thin wire adherence	Wire width (mask 6 μm)	Heat shrinkage during post-baking
Example 1	300mJ	4 μm	8.0 μm	less than 1%
Example 2	300mJ	4 μm	7.0 μm	less than 1%
Example 3*	300mJ	4 μm	-	less than 1%
Comparative Example 4	600mJ	10 μm	-	6%
Comparative Example 5	300mJ	6 μm	-	6%
Comparative Example 6	600mJ	10 μm	-	less than 1%
Comparative Example 7	500mJ	6 μm	-	less than 1%
Comparative Example 8	500mJ	6 μm	-	8%

[0068]

Based on the result shown in Table 1, it was understood that by combining EPICOAT 157S70 and ADEKA OPTOMER SP-170, resin patterns with a high sensitivity and a low shrinkage in volume during heat-setting and having a high aspect ratio profile might be yielded. Although a too sensitivity may make the dimension

of the resist pattern thicker than that of the mask when a radiation beam is irradiated with a space between them, it was also confirmed that the addition of the 1-naphthol might control an increase in resist thickness at no cost of its sensitivity.

[Industrial Applicability]

[0069]

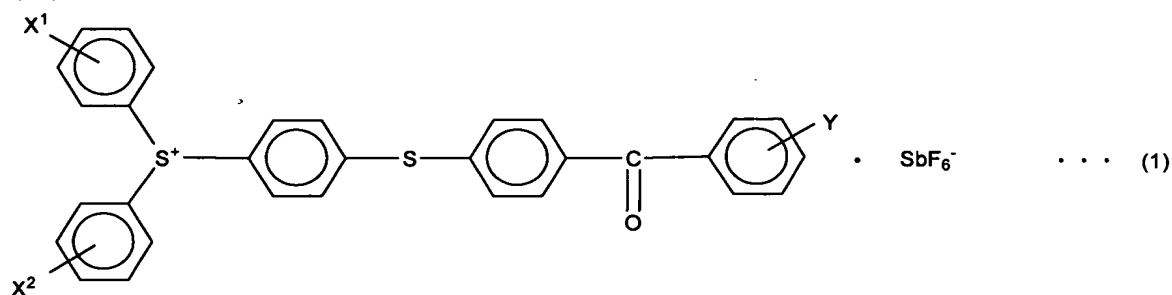
As mentioned above, the photosensitive resin composition according to the present invention is useful in forming resin patterns having a high aspect ratio profile and in particular, suitable for forming resin patterns with a high dimensional stability, for example, microscopic sizes of electronic devices.

[Type of Document] Abstract

[Abstract]

[Problems] It is an object of the present invention is to provide a photosensitive resin composition having high sensitivity, which allow for forming patterns having a low shrinkage in volume during a heat-curing process and high aspect ratio profile, and a method of forming a pattern using the resin composition.

[Means for Solving the Problems] A photosensitive resin composition comprises a multi-functional epoxy resin and a cation polymerization initiator represented by general formula (1) shown below:



(in the formula (1), X^1 and X^2 indicate a hydrogen atom, a halogen atom, a hydrocarbon group which may contain an oxygen atom or a halogen atom, or an alkoxy group to which a substituent may bond, and they may be identical to or different from one another. Y indicates a hydrogen atom, a halogen atom, a hydrocarbon group which may contain an oxygen atom or a halogen atom, or an alkoxy group to which a substituent may bond). The photosensitive resin composition is used as a pattern formation composition.

[Chosen Drawing] There is not the chosen drawing.

Personal History of Patent Applicant

Identification Number [000220239]

1. Date of alteration August 30, 1990

[Reason of alteration] New registration

Address 150 Nakamaruko, Nakahara-ku,
Kawasaki-shi, Kanagawa

Name TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 7 月 2 4 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 2 7 9 4 8 9

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

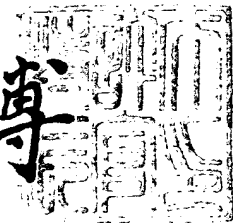
J P 2 0 0 3 - 2 7 9 4 8 9

願 人
Applicant(s): 東京応化工業株式会社

2 0 0 7 年 1 0 月 1 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

肥塚 雅博



【書類名】 特許願
【整理番号】 PT0A-15330
【提出日】 平成15年 7月24日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08G 59/18
G03F 7/038
H01L 21/00

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社
内
【氏名】 前田 浩輝

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社
内
【氏名】 高橋 亨

【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地 東京応化工業株式会社
内
【氏名】 勝又 直也

【特許出願人】
【識別番号】 000220239
【氏名又は名称】 東京応化工業株式会社

【代理人】
【識別番号】 100089118
【弁理士】
【氏名又は名称】 酒井 宏明

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 036711
【納付金額】 21,000円

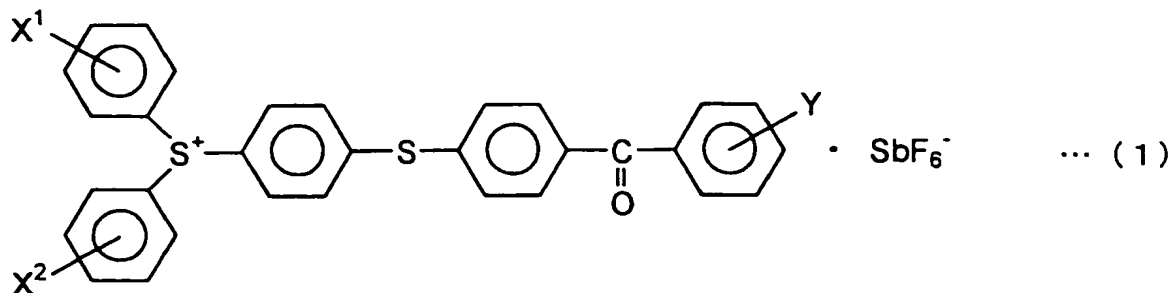
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0217847

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

多官能エポキシ樹脂と、下記一般式 (1) で表されるカチオン重合開始剤

【化 1】

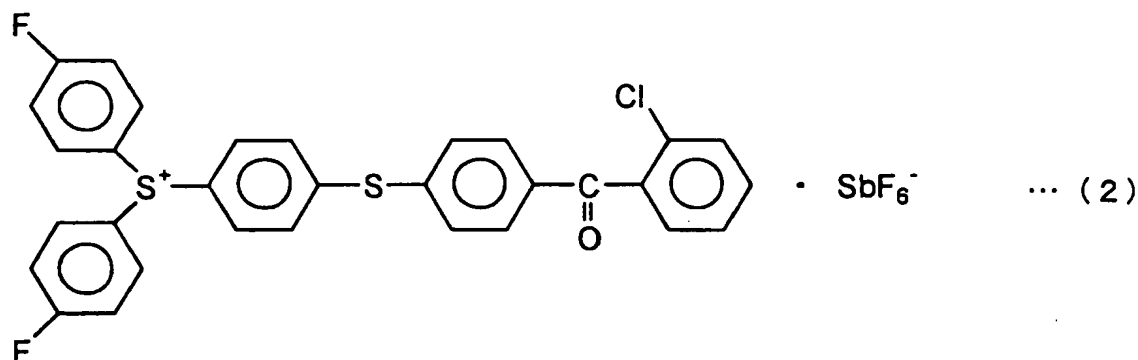


(式中、 X^1 および X^2 は、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子またはハロゲン原子を含んでもよい炭化水素基、もしくは置換基が結合してもよいアルコキシ基を表し、互いに同一でも異なってもよく、 Y は、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子またはハロゲン原子を含んでもよい炭化水素基、もしくは置換基が結合してもよいアルコキシ基を表す) を含有してなる感光性樹脂組成物。

【請求項 2】

前記多官能エポキシ樹脂が 8 官能ビスフェノール A 型エポキシ樹脂であり、かつ前記カチオン重合開始剤が、下記式 (2) で表される化合物

【化 2】



であることを特徴とする請求項 1 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 3】

さらに、ナフトール型増感剤を含有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 4】

さらに、 γ -ブチロラクトンを含有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一つに記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかの感光性樹脂組成物を所望の支持体上に積層し、乾燥後、前記感光性樹脂組成物層を所定のパターンに露光し、露光後の樹脂組成物層を現像し、得られた樹脂パターンを加熱処理して、所定形状の硬化樹脂パターンを得ることを特徴とするパターン形成方法。

【請求項 6】

前記感光性樹脂組成物をフィルム状に成形、乾燥させた後、該フィルム状の感光性樹脂組成物を前記所望の支持体上に貼り付けることにより感光性樹脂組成物層を形成することを特徴とする請求項 5 に記載のパターン形成方法。

【請求項 7】

前記感光性樹脂組成物溶液を前記所望の支持体上に塗布し、これを乾燥させることにより、前記支持体上に感光性樹脂組成物層を形成することを特徴とする請求項 5 に記載のパターン形成方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】感光性樹脂組成物および該組成物を用いたパターン形成方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、フォトリソグラフィ技術を用いた樹脂パターン形成により微小樹脂成形を可能とする感光性樹脂組成物およびパターン形成方法に関し、さらに詳しくは、 $10\mu\text{m}$ オーダーという微細な樹脂パターンを可能とする高感度、高解像性の感光性樹脂組成物および該樹脂組成物を用いたパターン形成方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、電子部品分野におけるダウンサイジングに伴って、微細樹脂成形を可能とする「数 $10\mu\text{m}$ ～数 $100\mu\text{m}$ の樹脂パターン」を高いアスペクト比で形成することのできるフォトレジストが要望されている。

【0003】

しかし、ノボラック樹脂と光酸発生剤であるジアゾナフトキノンとを含む従来の感光性樹脂組成物では、数 $100\mu\text{m}$ の厚さまで高アスペクト比を有するプロファイルを提供することは困難であった。これはジアゾナフトキノン型の光酸発生剤が、露光に用いられる近紫外領域に高い吸収をもち、厚膜の上部と底部で放射線の露光強度が大きく異なり、得られる樹脂パターンのプロファイルがテーパ状になったり、歪曲したりするためであった。

【0004】

これに対し、エポキシ樹脂と酸発生剤とを含む感光性樹脂組成物の検討によって、高アスペクト比を有するパターンプロファイルを実現可能なフォトレジストが提案されている。

【0005】

このようなフォトレジストとしては、例えば、エポキシ官能性ノボラック樹脂とトリアリールスルホニウム塩などの陽イオン生成フォトイニシエーターとエポキシ官能基と反応可能な希釈剤とからなり、完全に硬化して、剥離しにくい光硬化性組成物(特許文献1)や、多官能性ビスフェノールAフォルムアルデヒドノボラック樹脂と酸発生剤であるトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネートと溶剤シクロペンタノンとからなり、厚膜形成可能な光硬化性組成物(特許文献2)が報告されている。

【0006】

一方、酸発生剤として、ジアゾナフトキノン型酸発生剤以外にも、光学的造形用の高感度樹脂組成物を提供するために、様々な酸発生剤が開発されている。例えば、芳香族スルホニウムカチオン重合開始剤を挙げることができる。このような酸発生剤を改良因子とした感光性樹脂組成物としては、具体的には、カチオン重合性有機化合物とエネルギー線感受性カチオン重合開始剤とを含む樹脂組成物(特許文献3)などが提案されている。

【0007】

【特許文献1】特公平7-78628号公報

【特許文献2】米国特許第6391523号公報

【特許文献3】特開平9-268205号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、ノボラック樹脂などの多官能エポキシ樹脂を用いた従来の感光性樹脂組成物では、含有するトリフェニルスルフォニウムヘキサフルオロアンチモネートなどの陽イオン開始剤の感度が低いため、大量の開始剤を含有することが必要であり、そのためマスクパターンを樹脂パターンに忠実に再現できないという問題点があった。

【0009】

本発明は、上記従来の事情に鑑みてなされたものであって、その課題は、高解像性、す

なわち、加熱硬化時の体積収縮が小さく、高アスペクト比なプロファイルを有するパターンを形成でき、かつ高感度な感光性樹脂組成物と、この樹脂組成物を用いたパターン形成方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

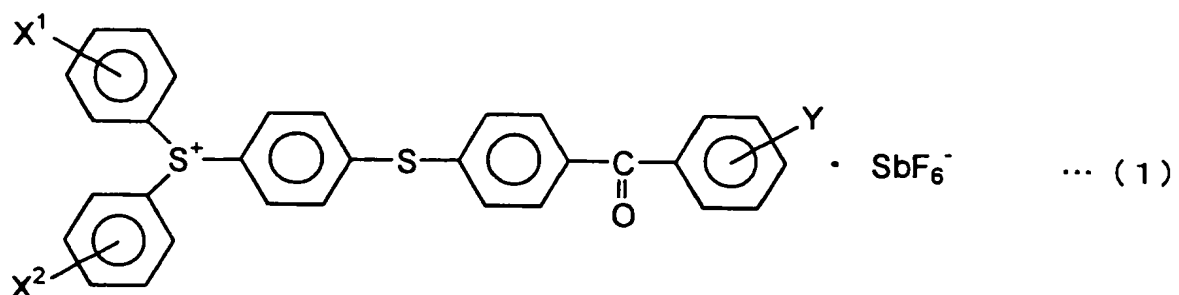
【0010】

本発明者らは、上記課題を解決するために、感光性樹脂組成物における高感度化、高解像度化について、鋭意、実験、検討を重ねた結果、多官能エポキシ樹脂と特定の酸発生剤とを組み合わせる感光性樹脂組成物を調製し、この感光性樹脂組成物を使用して、樹脂パターンを形成すれば、高感度で、加熱硬化時の体積収縮が小さく、アスペクト比が高いプロファイルの樹脂パターンを形成できることが判明した。

【0011】

本発明は、上記知見に基づいてなされたもので、本発明に係る感光性樹脂組成物は、多官能エポキシ樹脂と、下記一般式(1)で表されるカチオン重合開始剤

【化1】

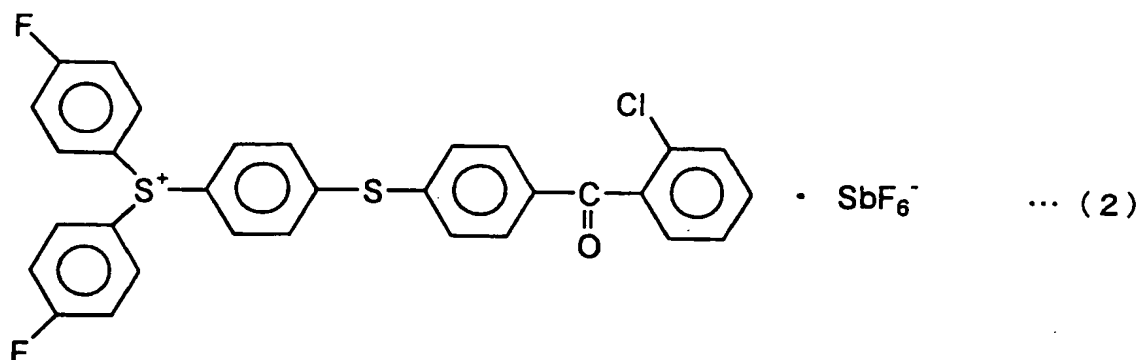


(式中、 X^1 および X^2 は、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子またはハロゲン原子を含んでもよい炭化水素基、置換基が結合してもよいアルコキシ基を表し、互いに同一でも異なってもよく、 Y は、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子またはハロゲン原子を含んでもよい炭化水素基、もしくは置換基が結合してもよいアルコキシ基を表す)を含有してなることを特徴とする。

【0012】

前記多官能エポキシ樹脂は、望ましくは、8官能ビスフェノールA型エポキシ樹脂であり、かつ前記カチオン重合開始剤が、下記式(2)で表される化合物

【化2】



である。

【0013】

また、その他の添加剤として、さらに、ナフトール型増感剤を含有しても良く、溶剤として γ -ブチロラクトンを含有しても良い。

【0014】

本発明の感光性樹脂組成物は、その使用形態として、両面を樹脂フィルムで保護したフィルム状とし、パターンを形成したい部分に前記保護フィルムを剥がした上で貼り付け、

その後、パターン露光、現像を経ることにより、樹脂パターンを形成することが可能である。

【0015】

前記樹脂フィルムとしては、一方をポリエチレンテレフタレートフィルムとした場合、他方はポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリプロピレンフィルム、およびポリエチレンフィルムの中から選択されたいずれか一つとすることができる。

【0016】

また、本発明に係るパターン形成方法は、前記感光性樹脂組成物を所望の支持体上に積層し、乾燥後、前記感光性樹脂組成物層を所定のパターンに露光し、露光後の樹脂組成物を現像し、得られた樹脂パターンを加熱処理して、所定形状の硬化樹脂パターンを得ることを特徴とする。

【0017】

本発明の方法において、感光性樹脂組成物を所望の支持体上に積層する方法としては、前述のフィルム状とした樹脂組成物を貼り付けても良いし、樹脂組成物溶液を塗布し、これを乾燥させることによって良い。

【発明の効果】

【0018】

本発明にかかる感光性樹脂組成物およびパターン形成方法によれば、高感度で、加熱硬化時の体積収縮の小さい、高アスペクトなプロファイルを有する樹脂パターンを形成でき、その結果、寸法安定性の良好な微小樹脂成形が可能になるという効果を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下に、本発明の実施形態について説明する。

本発明は、多官能エポキシ樹脂と、前記一般式(1)で表されるカチオン重合開始剤を含有してなる感光性樹脂組成物である。前記多官能エポキシ樹脂とカチオン重合開始剤との組み合わせにより、高感度で、加熱硬化時の体積収縮の小さい、高アスペクトなプロファイルを有する樹脂パターンを形成することができる。これらの組み合わせとしては、種々可能であるが、なかでも、特に、8官能ビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製、商品名：エピコート157S70）と、前記式(2)で表される化合物である4-〔4-〔2-クロロベンゾイル〕フェニルチオ〕フェニルビス（4-フルオロフェニル）スルホニウムヘキサフルオロアンチモナート（旭電化工業社製、商品名：アデカオプトマーSP-172）との組み合わせが、得られる効果を考慮した場合、最も好ましい。

【0020】

前記カチオン重合開始剤は、放射線の照射によるカチオンの発生効率が高いため、比較的少量含有すればよく、前記多官能エポキシ樹脂との組み合わせにより、感光性樹脂組成物の感度を大幅に高めることができる。また、前記カチオン重合開始剤は、前記多官能エポキシ樹脂、特に前記8官能ビスフェノールA型エポキシ樹脂の分子内のエポキシ基を効率よく攻撃し重合を進行させることができるという、前記多官能エポキシ樹脂と特有な相性を有するため、前記の優れた効果を有するものと推測される。さらに、この組み合わせにより、感光性樹脂組成物層の加熱硬化時の体積収縮が少なくなる効果を有する。したがって、本発明の感光性樹脂組成物を用いれば、高アスペクトなプロファイルを有し、高感度であるばかりでなく、加熱硬化時の体積収縮の少ない樹脂パターンを形成することができる、それによって、所望の樹脂成形を高い寸法安定性をもって実現することができる。

【0021】

本発明における多官能エポキシ樹脂とは、厚い膜のパターンを形成するのに十分なエポキシ基を一分子中に含むエポキシ樹脂なら、どのようなエポキシ樹脂でもよい。このような多官能エポキシ樹脂としては、フェノール・ノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリフェニル型ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノ

ールA型ノボラック型エポキシ樹脂など挙げることができる。また、その官能性は、5官能以上が好ましく、8官能ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ社製の「エピコート157S70」)が特に好ましい。

【0022】

前記多官能性エポキシ樹脂の軟化点は、常温で固形であれば特に限定されない。ドライフィルムレジストを形成した場合には、常温(約40℃)程度で軟化すると好ましくなく、ラミネート時の加熱により軟化しなければならない。この点から、前記多官能性エポキシ樹脂の軟化点は、約50～約100℃が好ましく、約60℃～80℃がより好ましい。

【0023】

前記多官能性エポキシ樹脂の前記感光性樹脂組成物中の組成比が、高すぎる場合には、基板にコーティングしたとき、感度が低過ぎて使用に耐えない。逆に、組成比が低すぎる場合には、硬化したコーティングがもろくなり、好ましくない。この点から前記組成比は、約80%～約99.9%が好ましく、より好ましくは、約92%～約99.4%である。

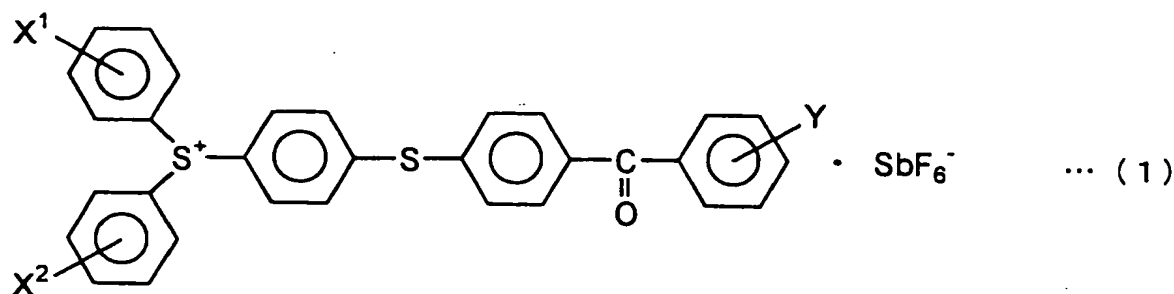
【0024】

本発明におけるカチオン重合開始剤は、紫外線、遠紫外線、KrF、ArFなどのエキシマレーザー、X線、および電子線などの放射線の照射を受けてカチオンを発生し、そのカチオンが重合開始剤となりうる化合物である。

【0025】

前記カチオン重合開始剤は、下記一般式(1)で表される。

【化3】



【0026】

前記式(1)中、X¹およびX²は、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子またはハロゲン原子を含んでもよい炭化水素基、もしくは置換基が結合してもよいアルコキシ基を表わし、互いに同一でも異なってもよい。また、このX¹およびX²は、これらのうちハロゲン原子が好ましく、ハロゲン原子のうち、フッ素原子がより好ましい。

【0027】

前記式(1)中、Yは、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子またはハロゲン原子を含んでもよい炭化水素基、もしくは置換基が結合してもよいアルコキシ基を表わす。このYは、これらのうちハロゲン原子が好ましく、ハロゲン原子のうち、塩素原子がより好ましい。

【0028】

前記カチオン重合開始剤としては、例えば4-(4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-(4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス(4-ヒドロキシエチルオキシフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-(4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス(4-フルオロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-(4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス(4-クロロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-{4-(3-クロロベンゾイル)フェニルチオ}フェニルビス(4-フルオロフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-(4-ベンゾイルフェニルチオ)フェニルビス(4-メチルフェニル)スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4

ー (4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルビス (4-ヒドロキシエチルフェニル) スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4- {4- (4-ヒドロキシエチルオキシベンゾイル) フェニルチオ} フェニルビス (4-フルオロフェニル) スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4- {4- (4-ヒドロキシエチルオキシベンゾイル) フェニルチオ} フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4- {4- (4-ヒドロキシエチルオキシベンゾイル) フェニルチオ} フェニルビス (4-ヒドロキシエチルオキシフェニル) スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4- (4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルビス (4-メトキシエトキシフェニル) スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4- {4- (3-メトキシベンゾイル) フェニルチオ} フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4- {4- (3-メトキシカルボニルベンゾイル) フェニルチオ} フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4- {4- (2-ヒドロキシメチルベンゾイル) フェニルチオ} フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4- {4- (4-メチルベンゾイル) フェニルチオ} フェニルビス (4-フルオロフェニル) スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4- {4- (4-メトキシベンゾイル) フェニルチオ} フェニルビス (4-フルオロフェニル) スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4- {4- (4-フルオロベンゾイル) フェニルチオ} フェニルビス (4-フルオロフェニル) スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4- {4- (2-メトキシカルボニルベンゾイル) フェニルチオ} フェニルビス (4-フルオロフェニル) スルホニウムヘキサフルオロアンチモネートを挙げることができる。これらの化合物のうち、4- (4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4- (4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルビス (4-ヒドロキシエチルオキシフェニル) スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4- (4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルビス (4-フルオロフェニル) スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4- (4-ベンゾイルフェニルチオ) フェニルビス (4-クロロフェニル) スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4- {4- (3-クロロベンゾイル) フェニルチオ} フェニルビス (4-フルオロフェニル) スルホニウムヘキサフルオロアンチモネートがより好ましく、旭電化工業社製の「アデカオプトマー S P-172」 (4- {4- (2-クロロベンゾイル) フェニルチオ} フェニルビス (4-フルオロフェニル) スルホニウムヘキサフルオロアンチモネート} が最も好ましい。

【0029】

前記カチオン重合開始剤の該感光性樹脂組成物中の組成比が高すぎる場合には、該樹脂組成物の現像が困難となり、好ましくなく、逆に組成比が低すぎる場合には、該樹脂組成物の放射線露光による硬化時間が長くなり、好ましくない。これらを考慮すると、前記組成比は、約0.1%~約10%が好ましく、より好ましくは、約0.5%~約5%である。

【0030】

前記感光性樹脂組成物には、さらにナフトール型増感剤を含有させることができる。感度が高い場合には、マスクとレジスト面との間にギャップがあると、露光の結果、得られる樹脂パターン寸法がマスク寸法に比べて太くなる現象が生じるが、この太り現象を、ナフトール型増感剤を含有することにより、感度を下げずに、抑えることができる。このようにナフトール型増感剤を添加することは、マスクパターン寸法に対するレジストパターン寸法の誤差を抑えることができるため、好ましい。

【0031】

係るナフトール型増感剤としては、例えば、1-ナフトール、 β -ナフトール、 α -ナフトールメチルエーテル、 α -ナフトールエチルエーテルが挙げられ、前記レジストの太りを感度を下げずに抑える効果の点を考慮すると、最も好ましいものは、1-ナフトールである。

【0032】

前記ナフトール型増感剤の前記感光性樹脂組成物中の組成比が高すぎる場合には、逆テ

ーバー形状となり線幅が細り過ぎる点から好ましくない。これを考慮すると、前記組成比は、約0～約10%が好ましく、より好ましくは、約0.1%～約3%である。

【0033】

前記感光性樹脂組成物には、さらに溶剤を含有することができる。溶剤を含有することにより感光性樹脂組成物の感度を高めることができる。このような溶剤としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（以下、「PGMEA」と記す）、メチルイソブチルケトン（以下、「MIBK」と記す）、酢酸ブチル、メチルアミルケトン（2-ヘプタノン）、酢酸エチル、およびメチルエチルケトン（以下、「MEK」と記す）などを挙げることができる。

【0034】

前記溶剤中、液体レジストの場合には、反応して、レジストに取り込まれる点から、γ-ブチロラクトンが好ましく、ドライフィルムレジストの場合、基材フィルムとの濡れ性および表面張力の点から、PGMEA、MIBK、酢酸ブチル、MAKが好ましい。

【0035】

本発明の感光性樹脂組成物には、さらに所望により混和性のある添加物、例えば、パターンの性能を改良するための付加的樹脂、可塑剤、安定剤、着色剤、界面活性剤などの慣用のものを添加含有することができる。

【0036】

本発明の感光性樹脂組成物の使用形態としては、溶液を塗布して、硬化膜として用いてもよいし、樹脂フィルムにより両面を保護した乾燥フィルム状に形成し、パターン露光前に所望の支持体上に貼り付けるようにしても良い。保護膜の一方がポリエチレンテレフタレートフィルムを用いた場合、他方の保護膜としては、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリプロピレンフィルム、およびポリエチレンフィルムのいずれかのポリマー状フィルムを用いることが好ましい。

【0037】

前述のように感光性樹脂組成物をフィルムとして、供給すれば、支持体上への塗布、および乾燥の工程を省略することが可能であり、より簡便に本発明の感光性樹脂組成物を用いたパターン形成が可能となる。

【0038】

本発明の感光性樹脂組成物を、溶剤に溶解し、それをスピナー等を用いて、所望の支持体、例えば、シリコンウエハ等の基板に、塗布、乾燥し、感光性樹脂組成物層を形成した後、この樹脂組成物層を放射線でパターン露光し、露光後、現像液で現像処理すると、マスクパターンに忠実で良好な樹脂パターンが、使用する支持体に依存することなく、形成することができる。

【0039】

また、本発明の感光性樹脂組成物を乾燥フィルム状に成形し、それを、所望の支持体上に貼り付け、得られた積層感光性樹脂組成物層を放射線でパターン露光し、現像液で現像処理すると、マスクパターンに忠実で良好な樹脂パターンが、使用する支持体に依存することなく、形成することができる。これによって、例えば、インクジェット記録ヘッドなどの電子デバイスの成形に必要な微小樹脂成形を優れた寸法安定性を持って実現することが可能になる。

【実施例】

【0040】

以下、本発明の実施例を説明するが、これら実施例は、本発明を好適に説明するための例示に過ぎず、なんら本発明を限定するものではない。

【0041】

（実施例1）

エピコート157S70（油化シェルエポキシ社製）100重量部、アデカオプトマーSP-172（旭電化工業社製、固形分50%溶液）3重量部と、γ-ブチロラクトン（三菱化学社製）50重量部を混合した感光性樹脂組成物（液状レジスト）を得た。

【0042】

この感光性樹脂組成物をシリコンウエハ上にスピンコーターで塗布後、乾燥し、 $30\mu\text{m}$ の膜厚を有する感光性樹脂組成物層を得た。この感光性樹脂組成物層をホットプレートにより 60°C で5分および 90°C で5分プリベークした。その後、Parallel light aligner (マスクアライナー：キャノン社製)を用いてパターン露光(プロキシミティ、GHI線)を行い、ホットプレートにより 90°C で5分、露光後加熱(PEB)を行い、PGMEAを用いて浸漬法により4分現像処理を行った。次に、現像後の樹脂パターンを基板ごと、オープンを用いて、 200°C で1時間、ポストベークを行い、基板上に硬化した樹脂パターンを得た。

【0043】

現像後に、必要露光量により感度、細線密着によりアスペクト比、および線幅によりレジスト寸法の評価を行った。また、パターン形成後にポストベークによる熱収縮の評価を行った。結果は、必要露光量： $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、細線密着： $4\mu\text{m}$ 、線幅： $8.0\mu\text{m}$ 、およびポストベークによる熱収縮：1%未満であった。これらの測定値は、いずれも良好な結果であった。なお、細線密着とは、形成されたレジストパターン中密着している最も細いパターンの幅である。線幅とは線幅 $6\mu\text{m}$ のマスクを介して露光した場合の平均線幅である。

【0044】

(実施例2)

エピコート157S70(油化シェルエポキシ社製)100重量部、アデカオプトマーSP-172「固形分50%溶液」(旭電化工業社製)3重量部、1-ナフトール(スガイ化学社製)1重量部、および γ -ブチロラクトン(三菱化学社製)50重量部を混合した感光性樹脂組成物(液状レジスト)を得た。

【0045】

この感光性樹脂組成物から実施例1と同じ方法で基板上に硬化した樹脂パターンを得た。

【0046】

現像後に、実施例1と同様の評価を行った。結果は、必要露光量： $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、細線密着： $4\mu\text{m}$ 、線幅： $7.0\mu\text{m}$ 、およびポストベークによる熱収縮：1%未満であった。これらは、いずれも良好な結果であった。1-ナフトールの添加により、マスク線幅が減少し、感度を低下させずに、マスクの太りを抑えることができた。

【0047】

(実施例3)

エピコート157S70(油化シェルエポキシ社製)100重量部、アデカオプトマーSP-172「固形分50%溶液」(旭電化工業社製)3重量部、1-ナフトール(スガイ化学社製)1重量部、MIBK(協和発酵社製)50重量部、およびペイントッドM(ダウコーニング社製レベリング剤)1重量部を混合した感光性樹脂組成物を得た。

【0048】

この感光性樹脂組成物を膜厚 $38\mu\text{m}$ の離型剤付ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(支持膜、帝人社製)上に均一に塗布し、温風対流乾燥機により 65°C で5分および 80°C で5分乾燥した後、露出面上に膜厚 $25\mu\text{m}$ の離型剤付PET(保護膜)をラミネートして、 $30\mu\text{m}$ の膜厚の感光性樹脂組成物層を持つドライフィルムレジスト(以下、「DFR」という)を形成した。

【0049】

このDFRの保護膜を剥離し、その感光性樹脂組成物層をシリコンウエハ上に載せ、オープンにより 80°C で5分プレヒートし、ロール温度 80°C 、エア圧力 $2\text{kg}/\text{cm}^2$ 、速度 $0.5\text{m}/\text{min}$ でラミネートし、シリコンウエハ上に感光性樹脂組成物層を積層した。この感光性樹脂組成物層に、Parallel light aligner (マスクアライナー：キャノン社製)を用いてパターン露光(プロキシミティ、GHI線)を行った。その後、ホットプレートにより 90°C で5分PEBを行い、PGMEAを用いて

浸漬法により4分現像処理を行った。次に、オーブンをを用いて200℃で1時間ポストベークを行い、基板上に硬化した樹脂パターンを得た。

【0050】

現像後に、必要露光量により感度、細線密着によりアスペクト比の評価を行い、パターン形成後にポストベークによる熱収縮の評価を行った。結果は、必要露光量：300 mJ / cm²、細線密着：4 μm、およびポストベークによる熱収縮：1%未満であった。これらは、いずれも良好な結果であった。

【0051】

(比較例4)

エピコート157S70 (油化シェルエポキシ社製) 100重量部、4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート (商品名UVI6990、UCC社製) 3重量部、およびγ-ブチロラクトン (三菱化学社製) 50重量部を混合した感光性樹脂組成物 (液状レジスト) を得た。

【0052】

この感光性樹脂組成物から実施例1と同じ方法で基板上に硬化した樹脂パターンを得た。

【0053】

現像後に、必要露光量により感度、細線密着によりアスペクト比の評価を行い、パターン形成後に、ポストベークによる熱収縮の評価を行った。結果は、必要露光量：600 mJ / cm²、細線密着：10 μm、およびポストベークによる熱収縮：6%であった。

【0054】

(比較例5)

エピコート157S70 (油化シェルエポキシ社製) 100重量部、UVI6990 (UCC社製) 20重量部、ジブトキシアントラセン (以下、DBAともいう) 1重量部、およびγ-ブチロラクトン (三菱化学社製) 50重量部を混合した感光性樹脂組成物 (液状レジスト) を得た。

【0055】

この感光性樹脂組成物から実施例1と同じ方法で基板上に硬化した樹脂パターンを得た。

【0056】

現像後に、比較例4と同様の評価を行った。結果は、必要露光量：300 mJ / cm²、細線密着：6 μm、およびポストベークによる熱収縮：6%であった。

【0057】

(比較例6)

エピコート157S70 (油化シェルエポキシ社製) 100重量部、4,4-ビス (β-ヒドロキシエトキシ) フェニルスルフィニオフェニルスルフィドビスヘキサフルオロアンチモネート (商品名アデカオプトマーSP-170、旭電化工業社製、固形分50%溶液) 3重量部、およびγ-ブチロラクトン (三菱化学社製) 50重量部を混合した感光性樹脂組成物 (液状レジスト) を得た。

【0058】

この感光性樹脂組成物から実施例1と同じ方法で基板上にパターンを形成した。

【0059】

現像後に、比較例4と同様の評価を行った。結果は、必要露光量：600 mJ / cm²、細線密着：10 μm、およびポストベークによる熱収縮：1%未満であった。

【0060】

(比較例7)

エピコート157S70 (油化シェルエポキシ社製) 100重量部、アデカオプトマーSP-170 (旭電化工業社製、固形分50%溶液) 3重量部、DBA 1重量部、およびγ-ブチロラクトン (三菱化学社製) 50重量部を混合した感光性樹脂組成物 (液状レジスト) を得た。

【0061】

この感光性樹脂組成物から実施例1と同じ方法で基板上に硬化した樹脂パターンを得た。

。

【0062】

現像後に、比較例4と同様の評価を行った。結果は、必要露光量： 500 mJ/cm^2 、細線密着： $6\text{ }\mu\text{m}$ 、およびポストベークによる熱収縮：1%未満であった。

【0063】

(比較例8)

エピコート157S70（油化シェルエポキシ社製）100重量部、ヨードニウムPF6塩系開始剤（商品名WPI-003、和光社製）3重量部、DBA1重量部、およびγ-ブチロラクトン（三菱化学社製）50重量部を混合した感光性樹脂組成物（液状レジスト）を得た。

【0064】

この感光性樹脂組成物から実施例1と同じ方法で基板上に硬化した樹脂パターンを得た。

。

【0065】

現像後に、比較例4と同様の評価を行った。結果は、必要露光量： 500 mJ/cm^2 、細線密着： $6\text{ }\mu\text{m}$ 、およびポストベークによる熱収縮：8%であった。

【0066】

以上の実施例1～3、比較例4～8の組成物を表1に示した。

【表 1】

表 1 実施例、比較例の組成

試験例	(A)成分	(B)成分	増感剤	溶剤	組成比
実施例1	エピコート157S70	アデカオプトマ—SP-172(固形分50%溶液)	-	γ-ブチロラクトン	100/3/0/50
実施例2	エピコート157S70	アデカオプトマ—SP-172(固形分50%溶液)	1-ナフトール	γ-ブチロラクトン	100/3/1/50
実施例3*	エピコート157S70	アデカオプトマ—SP-172(固形分50%溶液)	1-ナフトール	MIBK	100/3/1/50
比較例4	エピコート157S70	UVI6990	-	γ-ブチロラクトン	100/3/0/50
比較例5	エピコート157S70	UVI6990	DBA**	γ-ブチロラクトン	100/20/1/50
比較例6	エピコート157S70	アデカオプトマ—SP-170(固形分50%溶液)	-	γ-ブチロラクトン	100/3/0/50
比較例7	エピコート157S70	アデカオプトマ—SP-170(固形分50%溶液)	DBA	γ-ブチロラクトン	100/3/1/50
比較例8	エピコート157S70	ヨードニウムPF6塩素開始剤	DBA	γ-ブチロラクトン	100/3/1/50

*ペインタッドM(レベリング剤)1重量部含有 **ジブチルキシアントラセン

【0067】

以上の実施例1～3、比較例4～8の結果を表2に示した。

【表 2】

表2 実施例、比較例の結果

試験例	露光量	細線密着	線幅(マスク6 μ m)	ポストベークによる熱収縮
実施例1	300mJ	4 μ m	8.0 μ m	1%未満
実施例2	300mJ	4 μ m	7.0 μ m	1%未満
実施例3	300mJ	4 μ m	-	1%未満
比較例4	600mJ	10 μ m	-	6%
比較例5	300mJ	6 μ m	-	6%
比較例6	600mJ	10 μ m	-	1%未満
比較例7	500mJ	6 μ m	-	1%未満
比較例8	500mJ	6 μ m	-	8%

【0068】

表2の結果より、エピコート157S70、およびアデカオプトマーSP-172の組み合わせにより、他の組み合わせでは得られない、高感度で、加熱硬化時の体積収縮が小さい、高アスペクトなプロファイルの樹脂パターンが得られることがわかった。また、感度が高いと、マスクとレジスト面との間にギャップを持って露光した時に、レジストパターン寸法がマスク寸法に比べて太ってしまうが、1-ナフトールの添加により、感度を低下させずに、この太り現象が抑えられることも確認できた。

【産業上の利用可能性】

【0069】

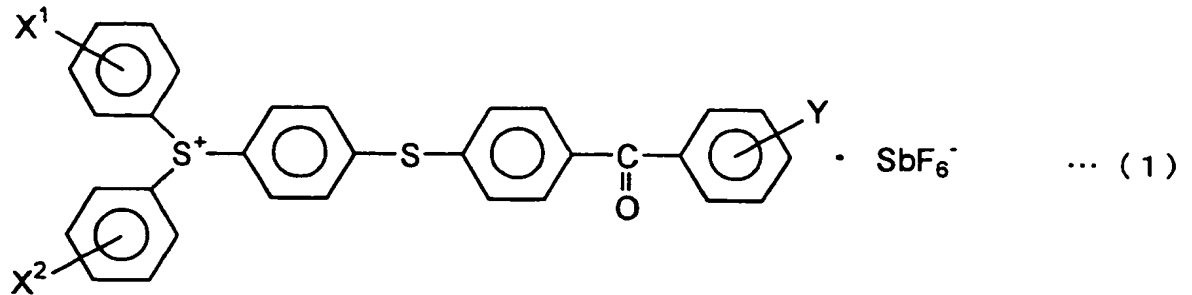
以上のように、本発明にかかる感光性樹脂組成物は、高アスペクトなプロファイルを持つ樹脂パターンの形成に有用であり、特に、微細サイズの電子デバイスなどにおける寸法安定性の高い樹脂成形に適している。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 高感度で、加熱硬化時の体積収縮の小さい、高アスペクトなプロファイルを有する樹脂パターンを形成できる感光性樹脂組成物、これを用いたパターン形成方法を提供する。

【解決手段】 多官能エポキシ樹脂と、下記一般式(1)で表されるカチオン重合開始剤【化1】



(式中、 X^1 および X^2 は、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子またはハロゲン原子を含んでもよい炭化水素基、もしくは置換基が結合してもよいアルコキシ基を表し、互いに同一でも異なってもよく、 Y は、水素原子、ハロゲン原子、酸素原子またはハロゲン原子を含んでもよい炭化水素基、もしくは置換基が結合してもよいアルコキシ基を表す)を含有してなる感光性樹脂組成物を、パターン形成組成物として用いる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 2 7 9 4 8 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 2 2 0 2 3 9]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県川崎市中原区中丸子 1 5 0 番地
氏 名 東京応化工業株式会社